



VŠB - Technická univerzita Ostrava

Příprava a charakterizace nanokompozitů typu vodivý polymer-fylosilikát

Preparation and characterization of nanocomposites based on conductive polymer and phyllosilicate

Autor:

Pavla Mlynářová

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Lenka Kulhánková, Ph.D.

Ostrava, 2013

Zadání bakalářské práce

Student: **Pavla Mlynářová**
Studijní program: B3942 Nanotechnologie
Studijní obor: 3942R001 Nanotechnologie
Téma: **Příprava a charakterizace nanokompozitů
typu vodivý polymer-fylosilikát
Preparation and characterization of nanocomposites
based on conductive polymer and phyllosilicate**

Zásady pro vypracování:

V průběhu zpracování bakalářské práce si student teoreticky a prakticky osvojí technologii přípravy kompozitních materiálů na bázi vodivý polymer/fylosilikát. Další část práce bude zaměřena na zpracování připravených kompozitů do lisovaných pelet a jejich charakterizaci měřením elektrické vodivosti ve stejnosměrném a střídavém proudu.

- a) Příprava práškových nanokompozitů na bázi polyanilin/montmorillonit.
- b) Zpracování připravených nanokompozitů lisováním do pelet.
- c) Charakterizace vzorků lisovaných pelet měřením elektrické vodivosti ve stejnosměrném a střídavém proudu.
- d) Vyhodnocení efektivity postupů přípravy nanokompozitů polyanilin/montmorillonit z hlediska nejvyšší elektrické vodivosti.

During the processing of a bachelor's thesis the student acquires theoretical and practical knowledge about the preparation technology of composite materials based on conductive polymer/phyllsilicates. Further part of the work will be focused on processing of composite materials into the pressed pellets and their characterization by measuring the electrical conductivity using direct and alternating current.

- a) Preparation of powdered nanocomposites based on polyaniline/montmorillonite.
- b) Processing of the prepared nanocomposites by pressing into pellets.
- c) Characterization of the samples by measuring the electrical conductivity of the pellets in direct and alternating current.
- d) Evaluation of effectivity of nanocomposites preparation procedure with respect to the highest electrical conductivity.

Seznam doporučené odborné literatury:

1. H. S. Nalwa: Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology (Díl 5.) Capitol 1: A. Lerf - Intercalation compounds in layered host lattices: supramolecular chemistry in nanodimensions (pp. 1-152).
2. Z. Weiss, M. Kužvart: Jílové minerály, Univerzita Karlova v Praze, Nakladatelství Karolinum, 2005.
3. Stejskal J., Sapurina I., Trchová M.: Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. Progress in Polymer Science. Vol. 35, (2010), pp. 1420-1481.
4. Bober P., Stejskal J., Špírková M., Trchová M., Varga M., Prokeš J.: Conducting polyaniline-montmorillonite composites. Synthetic Metals. Vol. 160, 23/24 (2010), pp. 2596-2604.

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Lenka Kulhánková, Ph.D.**

Datum zadání: 16. 11. 2012

Datum odevzdání: 15. 05. 2013



prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.
vedoucí katedry



prof. Ing. Petr Noskovič, CSc.
průrektor pro studium

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány na konci práce.

V Ostravě dne 15.5.2013

.....

podpis autora

Prohlašuji, že,

- jsem byla seznámena s tím, že se na mou bakalářskou práci plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb., autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a §60 - školní dílo.
- беру на вѣдомі, же Высoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude v elektronické podobě uložena v Ústřední knihovně VŠB - TUO k nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo - bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- беру на вѣдомі, же оdevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č.111/1988 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě dne 15.05.2013

.....
jméno a příjmení studenta

adresa trvalého bydliště:
Vrázova 25, Ostrava 3

Anotace

Bakalářská práce je zaměřena na měření měrné elektrické vodivosti kompozitních materiálů typu polymer/fylosilikát. Práce se skládá z teoretické a praktické části. Teoretická část je věnována vlastnostem vodivého polymeru (polyanilinu) a fylosilikátů (montmorillonitu a vermikulitu) a také vlastnostem kompozitních materiálů (polyanilin/fylosilikát). V praktické části jsou podrobně popsány prekurzory pro přípravu polyanilinu, použité jíly, jednotlivé metody přípravy kompozitů typu polyanilin/fylosilikát a jejich zpracování lisováním do tablet. Cílem praktické části bylo stanovit měrnou elektrickou vodivost takto připravených tablet a na jejím základě vyhodnotit nejlepší postup přípravy, prekurzor a typ jílu.

Vzor citace: MLYNÁŘOVÁ, Pavla. *Příprava a charakterizace nanokompozitů typu vodivý polymer-fylosilikát*. Ostrava, 2013. 36 s. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí bakalářské práce Ing. Lenka Kulhánková, Ph.D.

Annotation

This bachelor thesis focuses on measurement of electrical conductivity of composite materials based on polymer/phyllsilicate. The thesis consists of a theoretical and a practical part. The theoretical part deals with characterization of conductive polymer (polyaniline) and phyllosilicates (montmorillonite and vermiculite) and with properties of composite materials (polyaniline/phyllsilicates). The practical part describes precursors for the preparation of polyaniline, used clays, various methods of preparing composite materials based on polyaniline/phyllsilicate and their processing by pressing into tablets. The aim of this work was to determine electrical conductivity of the prepared tablets and based on the results to evaluate the best preparation procedure, precursor and type of clay.

Specimen citation: MLYNÁŘOVÁ, Pavla. *Preparation and characterization of nanocomposites based on conductive polymer and phyllosilicate*. Ostrava, 2013. 36 s. Vysoká škola báňská - Technical University of Ostrava. Bachelor thesis supervisor Ing. Lenka Kulhánková, Ph.D.

Obsah

1. Úvod	9
2. Polyanilin	10
2.1 Vlastnosti	10
2.2 Druhy polyanilinu	11
2.3 Příprava vodivého polyanilinu	13
2.4 Aplikace	14
3. Jílové materiály	15
3.1 Fylosilikáty	15
3.1.1 Montmorillonit	18
3.1.2 Vermikulit	18
4. Kompozitní materiály	20
4.1 Kompozit PANI-fylosilikát	21
5. Příprava kompozitu PANI/fylosilikát	22
5.1 Použité materiály	22
5.2 Jednokroková příprava kompozitů PANI/fylosilikát	22
5.3 Dvoukroková příprava kompozitů PANI/fylosilikát	23
5.4 Lisování tablet	24
5.5 Rentgenová difrakce	25

5.6	Měření měrné elektrické vodivosti	26
5.6.1	Výpočet vodivosti měřené ve směru rovnoběžném se směrem lisování	28
5.6.2	Výpočet vodivosti měřené ve směru kolmém ke směru lisování . . .	29
5.6.3	Výpočet anizotropie	30
6.	Výsledky měření	32
6.1	Vliv použitého jílu na výslednou vodivost	32
6.2	Vliv použitého prekurzoru na výslednou vodivost	32
6.3	Vliv postupu přípravy na výslednou vodivost	33
7.	Závěr	34
8.	Literatura	35

Seznam symbolů a zkratek

Symbol	Název	Jednotka
I	elektrický proud	[A]
R	elektrický odpor	[Ω]
S	plocha	[m ²]
U	elektrické napětí	[V]
d	průměr	[m]
k	konstanta	[-]
l	tloušťka	[m]
m	hmotnost	[kg]
t	čas	[s]
α	anizotropní faktor	[-]
ρ	měrný elektrický odpor	[Ω .m]
σ	měrná elektrická vodivost	[S.m ⁻¹]

Zkratka	Název
MMT	montmorillonit
PANI	polyanilin
VER	vermikulit

1. Úvod

Kompozitní materiály typu polymer/fylosilikát mají velmi specifické vlastnosti, které samotné komponenty v čistém stavu nevykazují. Vlivem použitého PANI se připravené kompozity stávají vodivými a tato bakalářská práce je zaměřena na stanovení měrné elektrické vodivosti kompozitů PANI/MMT a PANI/VER. K přípravě kompozitů budou použity dvě metody (jednokroková a dvoukroková), dva prekurzory (anilinium sulfát a anilin hydrochlorid) a dva typy jílu (MMT a VER). Cílem práce je porovnat naměřené hodnoty měrné elektrické vodivosti a na základě tohoto srovnání stanovit nejvhodnější metodu přípravy, prekurzor a typ jílu.

2. Polyanilin

PANI je představitelem vodivých organických polymerů a patří do semi - flexibilních polymerů. I když byl objeven před více než 150 lety, až od roku 1980 se stal centrem pozornosti vědecké komunity díky znovuzobjevení jeho vysoké elektrické vodivosti. Oproti ostatním vodivým polymerům má PANI velmi zajímavé chemické a fyzikální vlastnosti, a proto je jedním z nejstudovanějších polymerů v posledních 30 letech [1].

Hlavním cílem technologického vývoje vodivých polymerů je dosažení kombinace elektrických a optických vlastností těchto materiálů s mechanickými vlastnostmi a dobrou zpracovatelností. Nové vodivé polymery tedy nabízejí možné aplikace díky vlastnostem, které je velmi těžké nebo nemožné dosáhnout u jiných existujících materiálů [1].

2.1 Vlastnosti

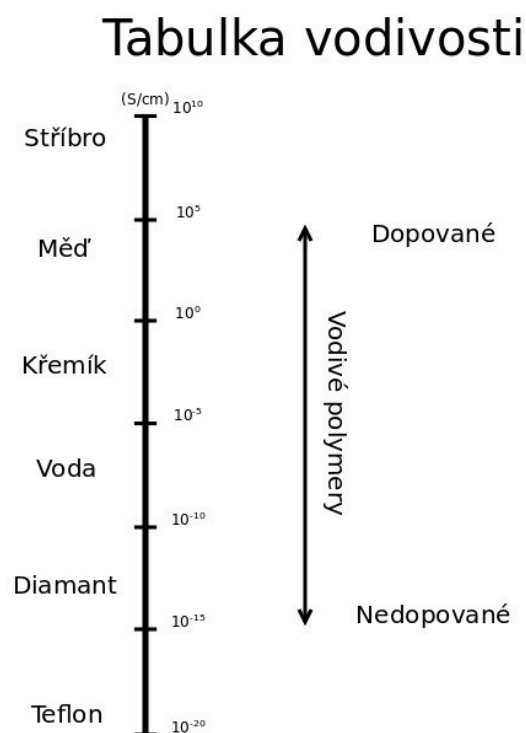
Objev elektricky vodivých polymerních kompozitů na bázi PANI poskytl vodivé materiály, které jsou rozpustné ve vybraných organických rozpouštědlech. Tento materiál je dobře zpracovatelný tavením a vykazuje výborné vlastnosti týkající se stability [1, 2].

PANI a jeho deriváty jsou širokou skupinou polymerů, která může být připravena oxidativní polymerací monomeru anilinu. Určité oxidativní stavy polymeru mohou být dopovány pro zvýšení vodivosti buď kyselinou nebo parciální oxidací [1, 2].

Organický polymer, který vykazuje elektrické, magnetické, optické vlastnosti jako kov a přitom si ponechává své mechanické vlastnosti a zpracovatelnost, se nazývá ICP (Intrinsically conductive polymer). ICP se liší od vodivých polymerů, které jsou tvořeny pouze spojením nevodivého polymeru a vodivého materiálu jako např. kovu nebo uhlíkatých částic [1, 2].

PANI vzniká chemickou nebo elektrochemickou oxidační polymerací anilinu a jeho

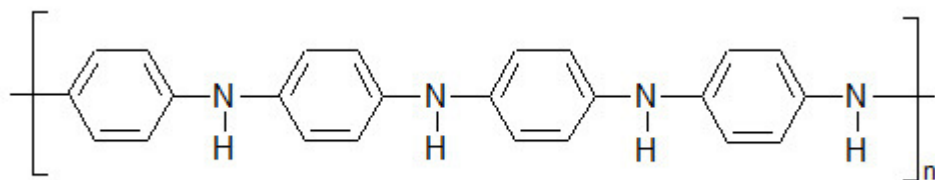
derivátů. Některé formy polymeru mohou být chemicky nebo elektrochemicky dopovány pro zvýšení elektrické vodivosti a tudíž můžeme vytvářet prášek, tenké vrstvy nebo vlákna, která dosahují vodivosti kovových materiálů (obr. 1) [1, 2].



Obr. 1: Vodivost polymerů ve srovnání s dalšími látkami.

2.2 Druhy polyanilinu

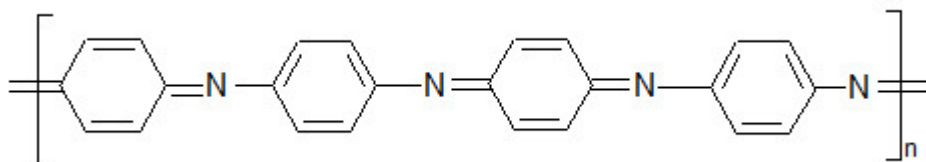
PANI (obr. 2) je polymer, tudíž se skládá z monomerních jednotek, které mohou být oxidovány nebo redukovány a tím vznikají různé druhy PANI [2, 3].



Obr. 2: PANI - báze.

Podle stupně oxidace nebo redukce rozlišujeme:

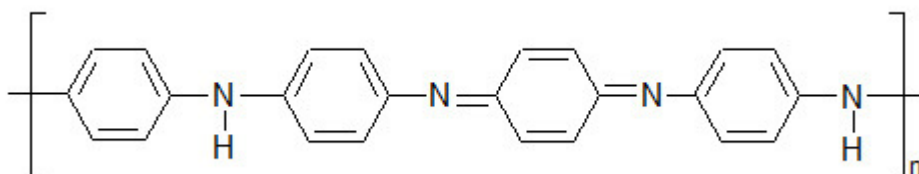
1. Plně oxidovaný polymer – pernigranilin (obr. 3)



Obr. 3: Pernigranilin.

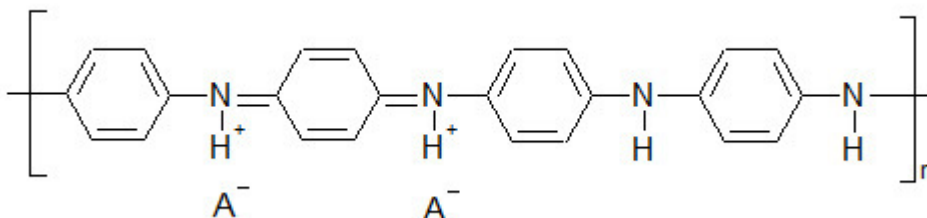
Pernigranilin je modrofialová látka, která se používá jako ochrana proti korozi [2, 3].

2. Částečně oxidovaný polymer – emeraldin (obr. 4)



Obr. 4: Emeraldin.

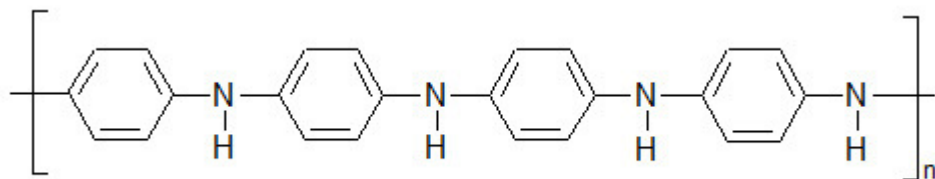
Emeraldin má modré zabarvení, je velmi stabilní a pokud je dopován, vzniká emeraldinová sůl (obr. 5), která se vyznačuje zelenou barvou a vysokou elektrickou vodivostí [2, 3].



Obr. 5: Emeraldinová sůl.

3. Plně redukovaný polymer – leukoemeraldin (obr. 6)

Leukoemeraldin je elektricky nevodivý bílý prášek, který je rozpustný v některých organických rozpouštědlech [2, 3].



Obr. 6: Leukoemeraldin.

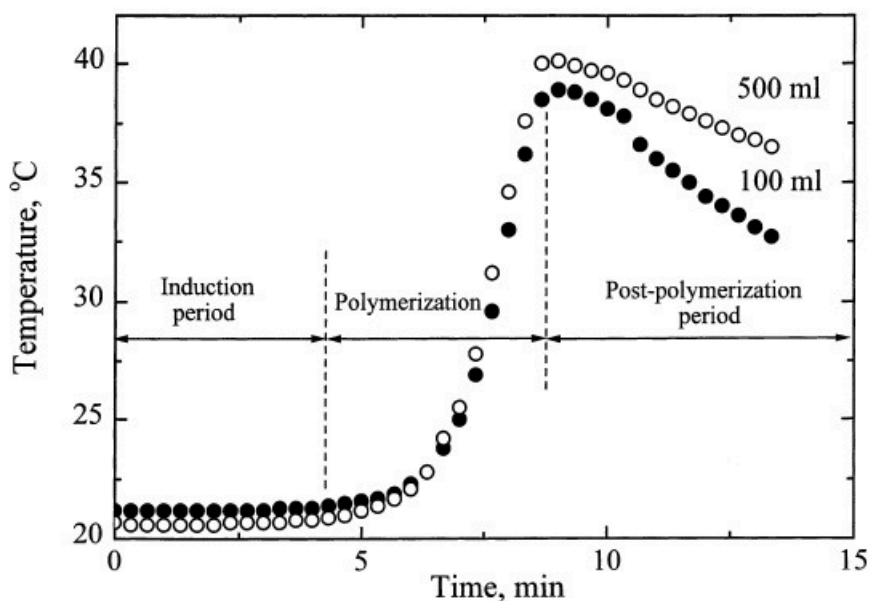
2.3 Příprava vodivého polyanilinu

Příprava PANI se provádí v kyselém médiu, neboť v něm anilin existuje ve formě anilinových kationtů. Jako kyselé médium mohou být použity organické i anorganické kyseliny různých koncentrací, výsledný PANI se pak liší vodivostí, stabilitou a rozpustností [3, 4].

Molární hmotnost PANI závisí na teplotách v probíhající reakci. Čím vyšších teplot reakce dosáhne, tím vyšší bude i molární hmotnost PANI. Kyselina chlorovodíková urychluje reakci a pozitivně ovlivňuje výslednou vodivost produktu, nicméně její koncentrace by neměla přesáhnout 2 M, jinak dochází ke snížení vodivosti produktu. Konečné propláchnutí produktu kyselinou chlorovodíkovou odstraní zbytkový monomer, oxidant a produkty dekompozice [4,5].

Oxidace anilinu je exotermická reakce, takže měřením teploty v reakční směsi můžeme kontrolovat postup v reakci. Teplotní profil je dobře reprodukovatelný [4].

Polymerace je zahájena teprve po ukončení úvodní fáze reakce (induction period), teplota reakční směsi postupně stoupá a teplotní maximum nastává krátce po ukončení polymerace (obr. 7) [4].



Obr. 7: Teplotní profil polymerace anilinu ve 100 ml a 500 ml vodného média [4].

Polymerace s použitím koncentrace anilinu vyšší než 1 M a při objemech nad $0,5 \text{ dm}^3$ mohou způsobit přehřátí reakčního systému a následnou explozi. Podmínky při polymeraci velmi výrazně ovlivňují vlastnosti výsledného PANI. Snížením počáteční teploty reakční směsi z pokojové teploty na $0 - 2^\circ \text{C}$ dosáhneme zvýšení vodivosti, vyšší kyselost prostředí při reakci má také za následek zvýšení vodivosti [4].

2.4 Aplikace

Vodivé polymery na základě PANI mohou být použity buď čisté nebo jako příměsi do konvenčních polymerů. Již bylo vyrobeno několik prototypů spojením s polyethylenem, polystyrenem nebo polymethylmetakrylátem. Výsledné vlastnosti takových materiálů umožňují aplikace, které dosud nebyly možné. PANI využíváme v elektricky vodivých transparentních tenkých vrstvách, vysokovodivostních vláknech, elektronice, zdravotnictví nebo vodivých povlácích a nátěrech [1].

Jednou z cílových aplikací je ochrana před elektrostatickým výbojem. Při manipulaci s elektronickými komponenty, suchými prášky nebo výbušninami představuje elektrostatický náboj velký problém. Právě použití antistatických materiálů s využitím vodivých polymerů redukuje tento nepříznivý vliv [2].

3. Jílové materiály

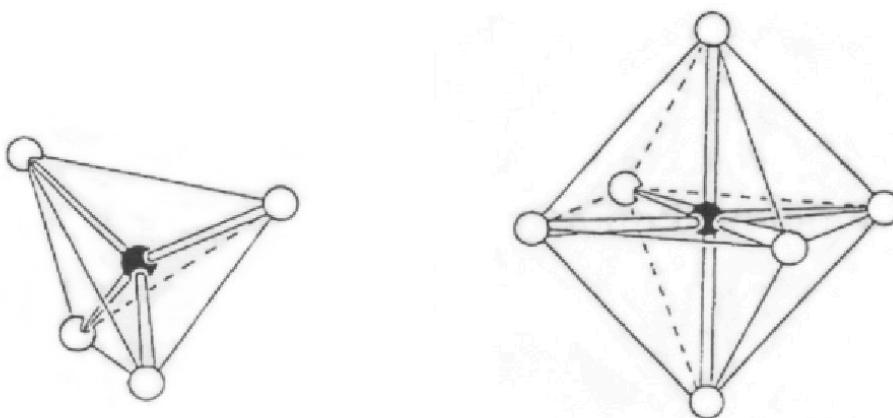
Jíl je směsný přírodní materiál primárně složený z jemně zrnitých minerálů, který je obecně plastický při přiměřeném obsahu vody a ztvdne po vysušení či vypálení. Mezi jílové minerály patří všechny fylosilikáty, ale i další minerály jako například oxidy. Tyto minerály bývají pouze menšinovou složkou jílu na rozdíl od fylosilikátů [6].

3.1 Fylosilikáty

Fylosilikáty jsou vrstevnaté silikáty, jejichž základní struktura je tvořena tetraedry $[\text{TO}_4]^{m-}$ a oktaedry $[\text{MA}_6]^{n-}$. Spojení sítě tetraedrů a sítě oktaedrů se děje přes kyslíky kovalentní vazbou a vytváří se tak vrstvy [6, 7].

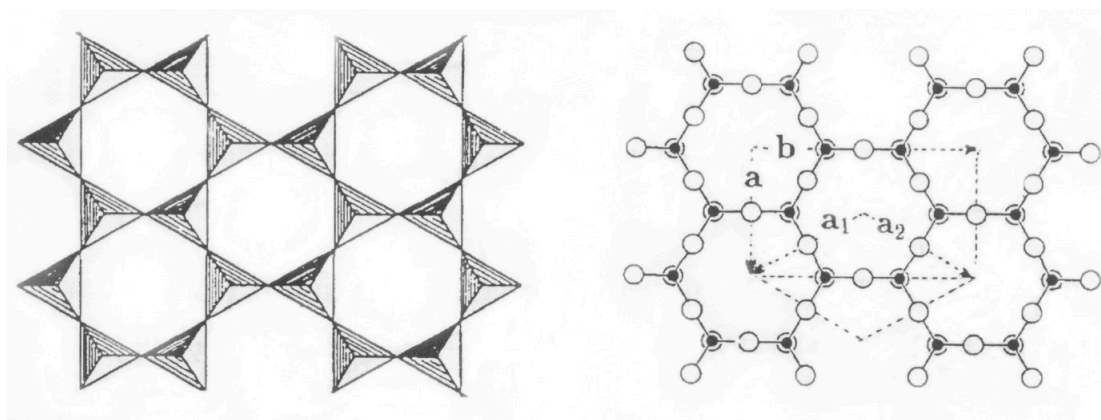
Tetraedr je tvořen čtyřmi atomy kyslíku, přičemž tzv. vrcholový atom kyslíku směřuje na libovolnou stranu kolmo na rovinu sítě tetraedrů. Centrální kationty tetraedrů, označeny T, jsou tvořeny nejčastěji Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} a Ge^{4+} . Centrální kationtové pozice v oktaedrech, označeny M, jsou tvořeny Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} a méně často Li^{+} , Co^{2+} , Cu^{2+} a Mn^{2+} (obr. 8). Některé anionty oktaedrů vystupují ve fylosilikátech nejen jako O^{2-} , ale také OH^{-} nebo F^{-} . Oktaedry jsou mezi sebou spojeny vrcholy a hranami [6, 7].

Tetraedry i oktaedry nejsou ve fylosilikátech pravidelné, jsou deformované. Důsledkem této nepravidelnosti je skutečnost, že meziatomární vzdálenosti T - O (centrální tetraedrický kationt - kyslík), M - A (centrální oktaedrický kationt - aniont), O - O (kyslík - kyslík) a A - A (aniont - aniont) nemají stejnou hodnotu, pouze kolem jisté střední hodnoty oscilují [6, 7].

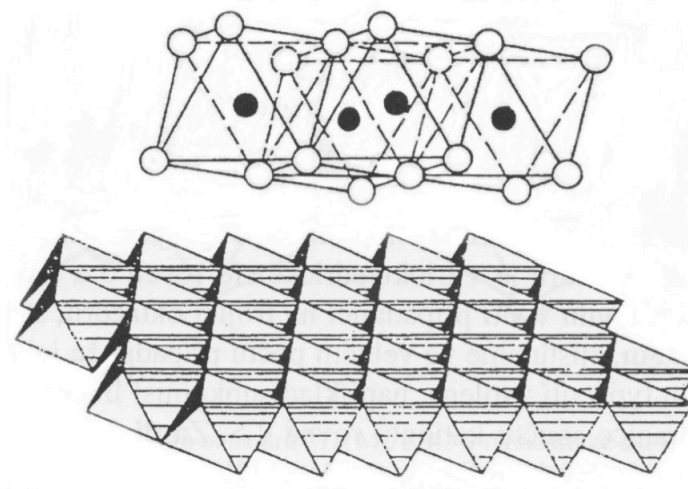


Obr. 8: Schéma tetraedru (vlevo) a oktaedru (vpravo). Černě je vyznačen centrální kationt, anionty jsou nevybarveny [6].

Struktura fylosilikátů může být tvořena buď spojením dvou tetraedrických sítí nebo spojením tetraedrické (obr. 9) a oktaedrické sítě (obr. 10). Prostor mezi vrstvami se nazývá mezivrsteví a nacházejí se v něm kationty [6, 7].



Obr. 9: Tetraedrická síť v polyedrickém (vlevo) a atomárním zobrazení [6].



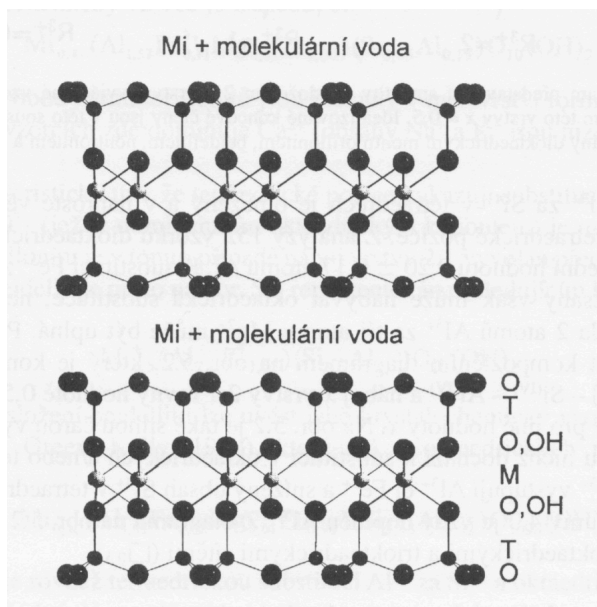
Obr. 10: Oktaedrická síť v atomárním (nahore) a polyedrickém zobrazení (dole) [6].

Podle typů spojení rozlišujeme následující varianty:

1. Spojení dvou tetraedrických sítí mezi bazálními kyslíky obou sítí [6]:
 - a) spojení realizováno van der Waalsovými silami,
 - b) spojení realizováno kationty, vzniklé vazby jsou iontového charakteru,
 - c) spojení realizováno kationty s hydratačními obaly, založeno na interakci mezi bazálními kyslíky a hydratačními obaly pomocí vodíkových můstků.
2. Spojení tetraedrické a oktaedrické sítě přes společnou rovinu kyslíkových atomů. Sdílením kyslíkových atomů vznikají kovalentní vazby a dochází ke vzniku dvou typů strukturních jednotek [6]:
 - a) Vrstvy 1:1 – jde o spojení jedné tetraedrické a jedné oktaedrické sítě, které mají společnou jednu rovinu kyslíkových atomů.
 - b) Vrstvy 2:1 – jde o spojení dvou tetraedrických a jedné oktaedrické sítě, které mají společné dvě roviny kyslíkových atomů.
3. Spojení mezi bazálními kyslíky tetraedrické sítě a rovinou OH^- aniontů oktaedrické sítě pomocí vodíkových můstků [6].

3.1.1 Montmorillonit

MMT patří do skupiny smektitů, jež se vyznačují hydratovanými kationty v mezivrstevném prostoru, záporným nábojem vrstvy v intervalu 0,2 - 0,6 a zahrnuje vrstevnaté silikáty se strukturou vrstvy 2:1 (obr. 11) [6, 7].



Obr. 11: Schema struktury dioktaedrického smektitu. Kationty v tetraedrech označeny T, v oktaedrech M, v mezivrstvích Mi a kyslík označen O [6].

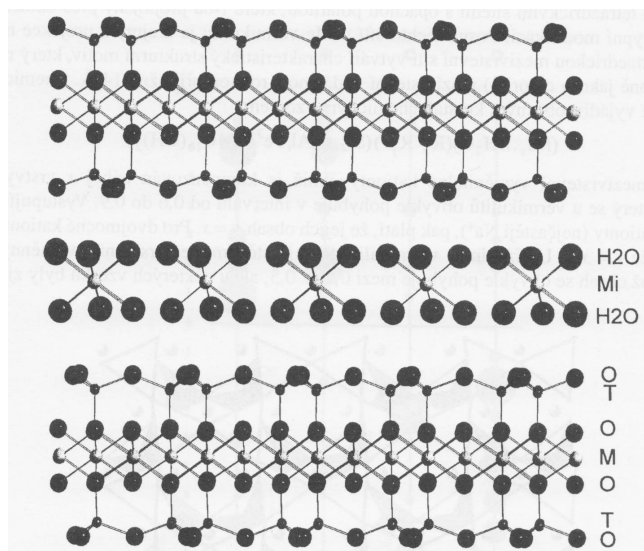
V oktaedrech vzniká kladný náboj substitucí Al^{3+} za Mg^{2+} a při substituci Al^{3+} za Si^{4+} v tetraedrech dochází ke vzniku záporného náboje. MMT se však vyznačuje tím, že k substituci dochází především na oktaedrických pozicích a tetraedry nevykazují žádnou nebo jen velmi malou míru substituce [6, 7]. V závislosti na vnějších podmínkách je MMT schopen přijímat nebo odevzdávat vodu. Dochází při tom ke změnám ve struktuře, převážně jde o zvýšení počtu molekul vody v mezivrstevném prostoru. Při dehydrataci dochází k postupnému kolapsu vrstev a celé struktury [6, 7].

3.1.2 Vermikulit

VER patří do skupiny fylosilikátů se strukturou vrstvy 2:1. Od MMT se liší především hodnotou a lokalizací náboje. Záporný náboj vrstev se pohybuje v intervalu 0,6 - 0,9 a ve struktuře se nachází na tetraedrech. Koncentrace záporného náboje na tetraedrech

je způsobena substitucí Al^{3+} za Si^{4+} . Kladný náboj vzniká v oktaedrech jako důsledek substituce Al^{3+} a Fe^{3+} za Mg^{2+} [6, 7].

Mezivrství je obsazeno hydratovanými výměnnými kationty. Tyto výměnné kationty a molekuly vody tvoří v mezivrstevném prostoru obdobu oktaedrické sítě. V tomto případě je centrálním kationtem oktaedru výměnný kationt Mi a v rozích oktaedru se nacházejí molekuly vody (obr. 12) [6, 7].



Obr. 12: Schema struktury VER. Kationty v tetraedrech označeny T, v oktaedrech T, v mezivrství Mi a molekulární voda označena H_2O [6].

V přírodních VER tvoří většinu mezivrstevných kationtů Mg^{2+} , často se pak označují jako Mg - VER. V modifikovaných formách VER mohou kationty Mg^{2+} nahradit například kationty Ba^{2+} , jedná se poté o Ba - VER [6, 7].

VER mají zvýšenou afinitu vůči některým kationtům, dochází tedy k jejich přednostní absorpci. Pokud k této absorpci dojde, je těžké kationt znovu vyměnit. K přednostně absorbovaným kationtům patří K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Cs^+ a Rb^+ [6, 7].

Stejně jako MMT má i VER schopnost přijímat a odevzdávat vodu. Při dehydrataci a rehydrataci dochází ke změnám ve struktuře VER, tyto změny můžeme pozorovat jak u přírodních, tak i u modifikovaných VER [6, 7].

4. Kompozitní materiály

Kompozitní materiál vzniká spojením dvou nebo více odlišných materiálových složek nebo fází, které jsou navzájem rozlišitelné a oddělené rozhraním. Každý vícefázový materiál, ve kterém jsou všechny složky významně zastoupeny, tj. minimálně 5 % objemu, můžeme nazývat kompozitem.

Kompozit se skládá z primární a sekundární fáze. Primární fáze tvoří matici kompozitu a plní funkci pojiva, tudíž spojením se sekundární fází vzniká kompaktní celek. Matrice mohou být kovové, keramické nebo polymerní. Sekundární fáze je fáze vložená do primární fáze, zlepšuje vlastnosti materiálu. Sekundární fáze mohou být například kovové, skleněné, keramické, polymerní nebo organického původu. V matici se sekundární fáze vyskytuje ve formě zrn, částic, vláken, vloček. Pokud je dispergovaná složka nespojitě rozložena v matici, nazývá se segregovaná. V opačném případě jsou jednotlivé částice sekundární fáze v přímém kontaktu a složka se nazývá agregovaná. Podle tvaru částic sekundární fáze dělíme kompozity do následujících skupin:

1. Částicové kompozity

Nejhojněji zastoupena skupina kompozitů, které jsou zpevněny buď velkými částicemi (od 1 mm a větší) nebo malými částicemi (10 - 100 nm). Dochází ke zvýšení pevnosti materiálu, odolnosti vůči opotřebení a materiál vykazuje lepší mechanické vlastnosti. Částice musí být v materiálu rozprostřeny rovnoměrně, jinak dochází ke ztrátě požadovaných vlastností. Mezi zástupce částicových kompozitů patří například beton.

2. Vrstevnaté kompozity

Jsou tvořeny dvěma a více vrstvami, které zaručují pevnosti, tvrdost, odolnost vůči korozi a snížení hmotnosti materiálu. Speciálním příkladem vrstevnatých kompo-

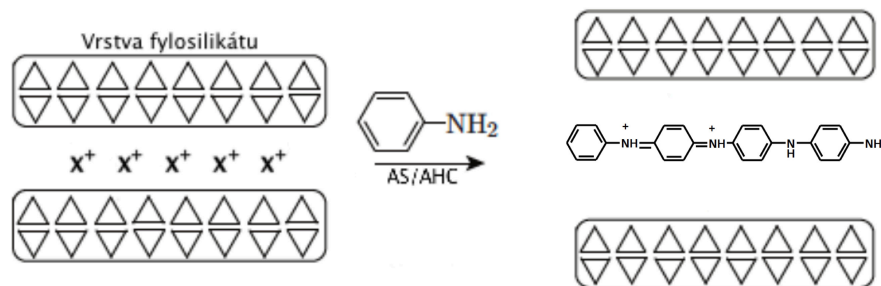
zitů jsou tzv. sendvičové materiály, které jsou tvořeny dvěma vrstvami laminárního kompozitu a nízkomolekulární výplní vloženou mezi vrstvami.

3. Vláknové kompozity

Vláknové kompozity jsou vytvářeny prostorovým uspořádáním vyztužujících vláken spojených pojivem. Pojivo chrání výztuž před poškozením, udržuje ji na požadovaném místě a umožňuje přenos vnějších napětí na výztuž. Vláknata zajišťují pevnost a tuhost kompozitu. Pokud nejsou vlákna v kompozitu uspořádána, vyznačují se velkou anizotropií vlastností. Příkladem vláknových kompozitů je kevlar [8].

4.1 Kompozit PANI-fylosilikát

Fylosilikáty jsou nejvhodnějšími kandidáty pro syntézu polymerních nanokompozitů, neboť mají jedinečnou strukturu, vysokou pevnost a tuhost. Unikátní stavba, nízký záporný náboj na jednotkové buňce a slabé van der Waalsovy síly mezi sousedními vrstvami dovolují interkalaci polymeru do mezivrstevného prostoru (obr. 13).



Obr. 13: Schematické znázornění interkalace PANI do mezivrstevného prostoru fylosilikátu.

Vodivé polymery vykazují některé nežádoucí vlastnosti, jako např. špatnou zpracovatelnost nebo pórovitost povrchu. Některá z těchto omezení mohou být překonána přidáním vhodného typu jílu. Přidáním jílu vytvoříme kompozitní materiály s vlastnostmi, které nemohou být vytvořeny pouze samotnými vodivými polymery. Kompozitní materiály na bázi PANI/MMT nebo PANI/VER jsou velmi často zkoumány díky svým výjimečným vlastnostem a nízké ceně jílu [9, 10].

5. Příprava kompozitu PANI/fylosilikát

Pro přípravu kompozitních materiálů PANI/MMT a PANI/VER byly použity dvě metody přípravy. PANI byl připraven ze dvou různých prekurzorů, a to z anilin hydrochloridu a anilinium sulfátu. Tyto dva prekurzory byly použity pro možnost následného porovnání výsledné měrné elektrické vodivosti kompozitů. V dalších kapitolách bude měrná elektrická vodivost označena jen jako vodivost.

5.1 Použité materiály

Pro přípravu kompozitních materiálů byly použity dva jílové materiály, MMT a VER. Strukturní vzorec námi použitého MMT byl stanoven na $(\text{Al}_{2,56}\text{Mg}_{0,88}\text{Fe}^{3+}_{0,56})(\text{Si}_8)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, VER na $(\text{Mg}_{4,66}\text{Fe}^{3+}_{0,90}\text{Al}_{0,02})(\text{Si}_{6,26}\text{Al}_{1,72}\text{Ti}_{0,04})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$. Tyto dva fylosilikáty byly vybrány pro odlišný náboj vrstvy. Komerčně dostupný Na-MMT Portaclay s mezivrstevnou vzdáleností 1,245 nm a nábojem vrstvy 0,56 byl zakoupen u firmy Ankerpoort (Nizozemí) a přírodní Mg-VER s mezivrstevnou vzdáleností 1,445 nm a nábojem vrstvy 0,78 byl zakoupen v Letovicích (Česká republika). Použité chemikálie: anilin, kyselina sírová, kyselina chlorovodíková, anilin hydrochlorid a peroxodisíran amonný, všechny zakoupeny z Lach-Ner (Česká republika).

5.2 Jednokroková příprava kompozitů PANI/fylosilikát

Jednokroková příprava kompozitů PANI/MMT resp. PANI/VER spočívá v současné interkalaci anilinia do mezivrstevného prostoru jílu a jeho polymeraci. Práškový kompozit PANI/MMT resp. PANI/VER byl připraven ze dvou různých prekurzorů takto:

1. Pro přípravu 0,5 M roztoku anilinium sulfátu byla použita 96 % kyselina sírová,

99 % anilin a destilovaná voda. Jako iniciátor polymerace byl využit 0,2 M roztok peroxosíranu amonného. Reakční směs vznikla smícháním těchto dvou roztoků a 8 g jílu (MMT nebo VER). Polymerace a interkalace probíhala za stálého míchání 6 hodin. Zelená sraženina byla zfiltrována za sníženého tlaku, promyta 0,2 M kyselou chlorovodíkovou a následně vysušena v sušárně při 40° C.

Takto připravené vzorky kompozitů byly označeny I-M-AS a I-V-AS.

2. Z anilin hydrochloridu a destilované vody byl připraven 0,2 M roztok. Jako iniciátor polymerace byl opět použit 0,25 M roztok peroxodisíranu amonného. Reakční směs vznikla smícháním těchto dvou roztoků a 8 g jílu (MMT nebo VER). Polymerace a interkalace probíhala za stálého míchání 6 hodin. Zelená sraženina byla zfiltrována za sníženého tlaku, promyta 0,2 M kyselinou chlorovodíkovou a následně vysušena v sušárně při 40° C.

Takto připravené vzorky kompozitů byly označeny I-M-AHC a I-V-AHC.

5.3 Dvoukroková příprava kompozitů PANI/fylosilikát

Dvoukroková příprava kompozitů PANI/MMT resp. PANI/VER je odlišná od jednokrokové metody, protože v prvním kroku dochází k interkalaci anilinia do mezivrství jílu a až v druhém kroku k jeho polymeraci. Interkalace anilinia probíhala 5 dní a opět pro přípravu kompozitu byly použity dva prekursor.

1. Pro přípravu 0,5 M roztoku anilinium sulfátu byla použita 96 % kyselina sírová, 99 % anilin a destilovaná voda. Do roztoku bylo přimícháno 8 g jílu (MMT nebo VER). V takto připravené reakční směsi 5 dní probíhala interkalace. Po 5 dnech byla jako iniciátor polymerace použit 0,2 M roztok peroxodisíranu amonného. Polymerace probíhala za stálého míchání 6 hodin. Zelená sraženina byla zfiltrována za sníženého tlaku, promyta 0,2 M kyselinou chlorovodíkovou a následně vysušena v sušárně při 40° C.

Takto připravené vzorky kompozitů byly označeny II-M-AS a II-V-AS.

2. Z anilin hydrochloridu a destilované vody byl připraven 0,2 M roztok. Do roztoku bylo přimícháno 8 g jílu (MMT nebo VER). V takto připravené směsi 5 dní

probíhala interkalace. Po 5 dnech byl jako iniciátor polymerace použit 0,25 M roztok peroxodisíranu amonného. Polymerace probíhala za stálého míchání 6 hodin. Zelená sraženina byla zfiltrována za sníženého tlaku, promyta 0,2 M kyselinou chlorovodíkovou a následně vysušena v sušárně 40° C.

Takto připravené vzorky kompozitů byly označeny II-M-AHC a II-V-AHC.

Tab. č. 1: Hmotnost připravených vzorků.

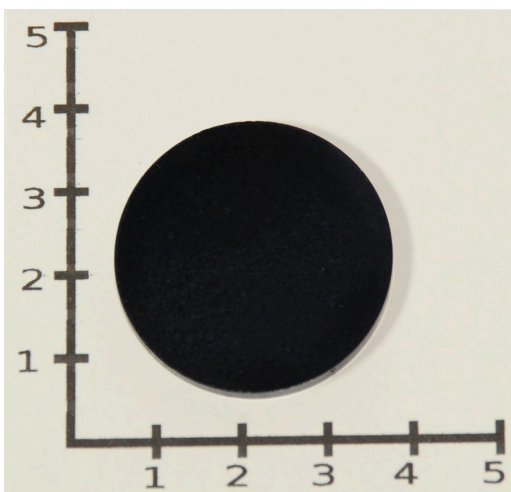
Vzorek	m [g]	Vzorek	m [g]
I-M-AS	10,50	II-M-AS	10,51
I-M-AHC	10,78	II-M-AHC	10,87
I-V-AS	10,05	II-V-AS	9,41
I-V-AHC	10,71	II-V-AHC	10,09

5.4 Lisování tablet

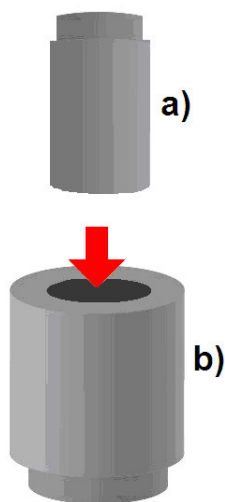
Před další úpravou vzorků lisováním bylo nutné provést homogenizaci práškových kompozitů. Všechny vzorky byly homogenizovány rozetřením ve třecí misce. Pro lisování kompozitů do tablet (obr. 14) byl použit ruční lis LECO (obr. 15). Všechny tablety byly lisovány při pokojové teplotě bez využití lubrikantů a pojiv. Tlak použitý při lisování všech tablet byl 28 MPa. Tloušťka, průměr tablet, čas lisování a hmotnost tablet jsou uvedeny v tab. č. 2.

Tab. č. 2: Tloušťka (l), hmotnost (m), čas lisování tablet (t) a průměr tablety (d).

d = 31,800 mm			
Vzorek	l [mm]	m [g]	t
I-M-AS	3,294	3,007	26 min 36 s
I-M-AHC	3,332	3,002	27 min 9 s
I-V-AS	3,446	3,009	19 min 38 s
I-V-AHC	3,365	3,004	19 min 8 s
II-M-AS	3,305	3,013	25 min 14 s
II-M-AHC	3,344	3,003	16 min 39 s
II-V-AS	3,822	3,009	12 min 29 s
II-V-AHC	3,265	3,001	13 min 38 s



Obr. 14: Tableta (měřítko v centimetrech).



Obr. 15: Náskres ručního lisu LECO a) píst, b) matrice.

5.5 Rentgenová difrakce

RTG difraktogramy byly získány pomocí difraktometru Bruker D8 Advance (Bruker AXS, Německo) vybaveného rychlopozičním detektorem VANTEC 1 a kobaltovou lampou (CoK_α záření o vlnové délce $\lambda = 0,1789 \text{ nm}$). Všechna měření byla provedena v reflexním módu při symetrickém Braggově-Brentanově uspořádání. Hodnoty mezivrstevné vzdálenosti čistých jílů a všech připravených kompozitů PANI/jíl, které byly odečteny z difraktogramů, jsou uvedeny v tab. č. 3 a tab. č. 4.

Tab. č. 3: Hodnoty mezivrstevné vzdálenosti pro čistý MMT a kompozity PANI/MMT.

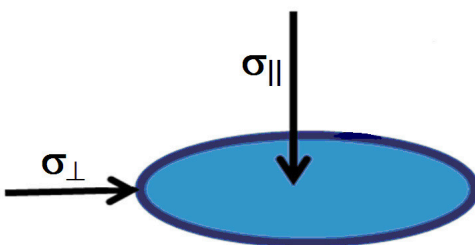
Vzorek	d_{001} [\AA]
MMT-P	12,569
I-M-AS	12,762
I-M-AHC	12,765
II-M-AS	12,676
II-M-AHC	12,940

Tab. č. 4: Hodnoty mezivrstevné vzdálenosti pro čistý VER a kompozity PANI/VER.

Vzorek	d_{001} [\AA]
VER-L	14,445
I-V-AS	13,924
I-V-AHC	11,787
II-V-AS	13,856
II-V-AHC	314,399

5.6 Měření měrné elektrické vodivosti

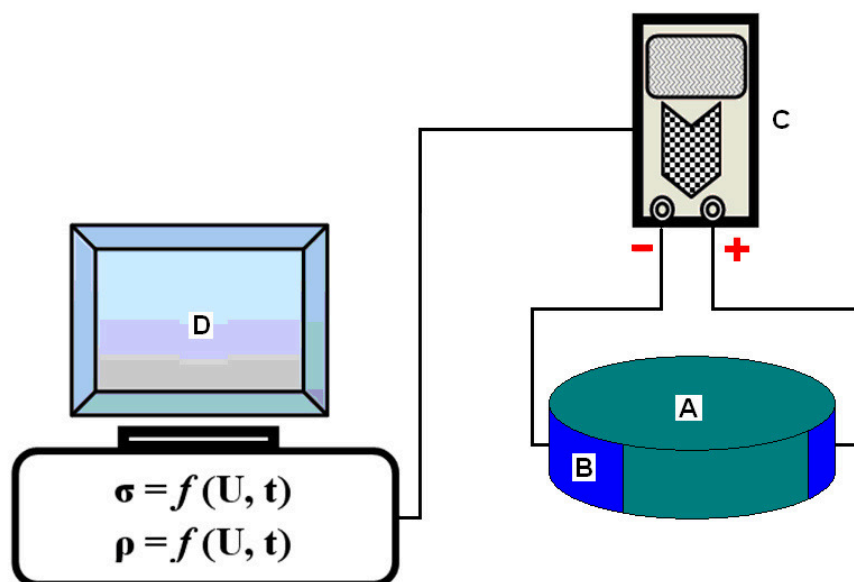
Měření vodivosti tablety byly provedeny ve dvou vzájemně kolmých směrech: 1) kolmo k rovině tablety, tj. ve směru rovnoběžném se směrem lisování (označeno σ_{\parallel}), a 2) v rovině tablety, tj. kolmo ke směru lisování (označeno σ_{\perp}) (obr. 16).



Obr. 16: Poloha elektrod při měření vodivosti ve směru rovnoběžném se směrem lisování a ve směru kolmém ke směru lisování.

Pro měření vodivosti byla použita dvoubodová metoda s kontaktními měděnými elektrodami (obr. 17) a stejnosměrný proud. Pro měření vodivosti ve směru kolmém na směr lisování byl použit speciální zakřivený povrch elektrod a pro měření ve směru vodorovném

se směrem lisování byly použity ploché kruhové elektrody. Měřící aparatura: stejnosměrný zdroj DC POWER SUPPLY HY 3003 D - 2, programovatelný zdroj DC POWER SUPPLY BK PRECISION 9120, multimetr AGILENT 34401A, voltmetr UNI - T UT802, pikoampérmetr KEITHLEY 6487.



Obr. 17: Náskres zařízení pro měření měrného elektrického odporu a měrné elektrické vodivosti. A - vylišovaná tableta, B - měděné elektrody, C - zdroj stejnosměrného proudu a měřící karta, D - počítač se softwarem.

Naměřené hodnoty proudu pro přiložené napětí 1 V pro všechny připravené vzorky jsou uvedeny v tab. č. 5 a tab. č. 6. V tab. č. 5 jsou uvedeny hodnoty proudu naměřené ve směru rovnoběžném se směrem lisování tablety. Hodnoty proudu pro měření ve směru kolmém na směr lisování tablety jsou uvedeny v tab. č. 6.

Tab. č. 5: Naměřené hodnoty ve směru rovnoběžném se směrem lisování.

U - 1 V			
Vzorek	I [μ A]	Vzorek	I [μ A]
I-M-AS	3361,381	II-M-AS	3209,080
I-M-AHC	35,347	II-M-AHC	276,125
I-V-AS	1438,933	II-V-AS	1342,786
I-V-AHC	34,850	II-V-AHC	12,477

Tab. č. 6: Naměřené hodnoty ve směru kolmém ke směru lisování.

U - 1 V			
Vzorek	I [μA]	Vzorek	I [μA]
I-M-AS	8277,310	II-M-AS	15741,144
I-M-AHC	1701,302	II-M-AHC	3882,723
I-V-AS	3807,910	II-V-AS	3993,124
I-V-AS	3807,910	II-V-AHC	276,991

5.6.1 Výpočet vodivosti měřené ve směru rovnoběžném se směrem lisování

Pro výpočet vodivosti jednotlivých tablet byly použity následující vztahy.

Plocha tablety:

$$S = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \quad (5.1)$$

Výpočet odporu tablety z Ohmova zákona:

$$R = \frac{U}{I} \quad (5.2)$$

Výpočet měrného odporu tablety:

$$\rho_{\parallel} = \frac{R \cdot S}{l} \quad (5.3)$$

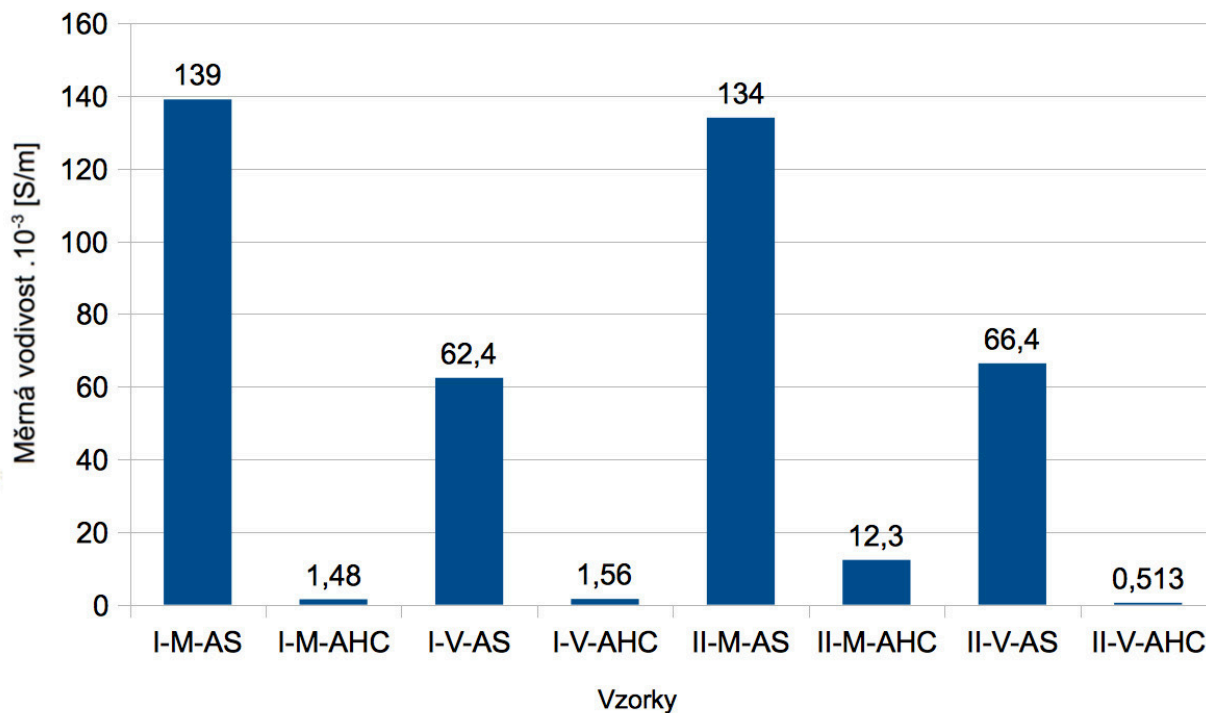
$$\rho_{\parallel} = \frac{U}{I} \cdot \frac{S}{l} \quad (5.4)$$

Výpočet měrné vodivosti tablety:

$$\sigma_{\parallel} = \frac{1}{\rho} = \frac{I \cdot l}{U \cdot S} \quad (5.5)$$

Tab. č. 7: Vypočtené hodnoty vodivosti pro měření ve směru rovnoběžném se směrem lisování.

Vzorek	$\sigma_{\parallel} [\text{S} \cdot \text{m}^{-1}]$	Vzorek	$\sigma_{\parallel} [\text{S} \cdot \text{m}^{-1}]$
I-M-AS	$1,39 \cdot 10^{-2}$	II-M-AS	$1,34 \cdot 10^{-2}$
I-M-AHC	$1,48 \cdot 10^{-4}$	II-M-AHC	$1,23 \cdot 10^{-3}$
I-V-AS	$6,24 \cdot 10^{-3}$	II-V-AS	$6,64 \cdot 10^{-3}$
I-V-AHC	$1,56 \cdot 10^{-4}$	II-V-AHC	$5,13 \cdot 10^{-5}$



Obr. 18: Sloupcový graf znázorňující vodivost vzorků při měření ve směru rovnoběžném se směrem lisování.

5.6.2 Výpočet vodivosti měřené ve směru kolmém ke směru lisování

Pro výpočet vodivosti jednotlivých tablet byly použity následující vztahy.

Výpočet odporu tablety z Ohmova zákona:

$$R = \frac{U}{I} \quad (5.6)$$

Výpočet měrného odporu tablety:

$$\rho_{\perp} = \frac{R \cdot S}{l} \quad (5.7)$$

$$\rho_{\perp} = \frac{U}{I} \cdot k \cdot l = \frac{U}{I} \cdot k_1 \quad (5.8)$$

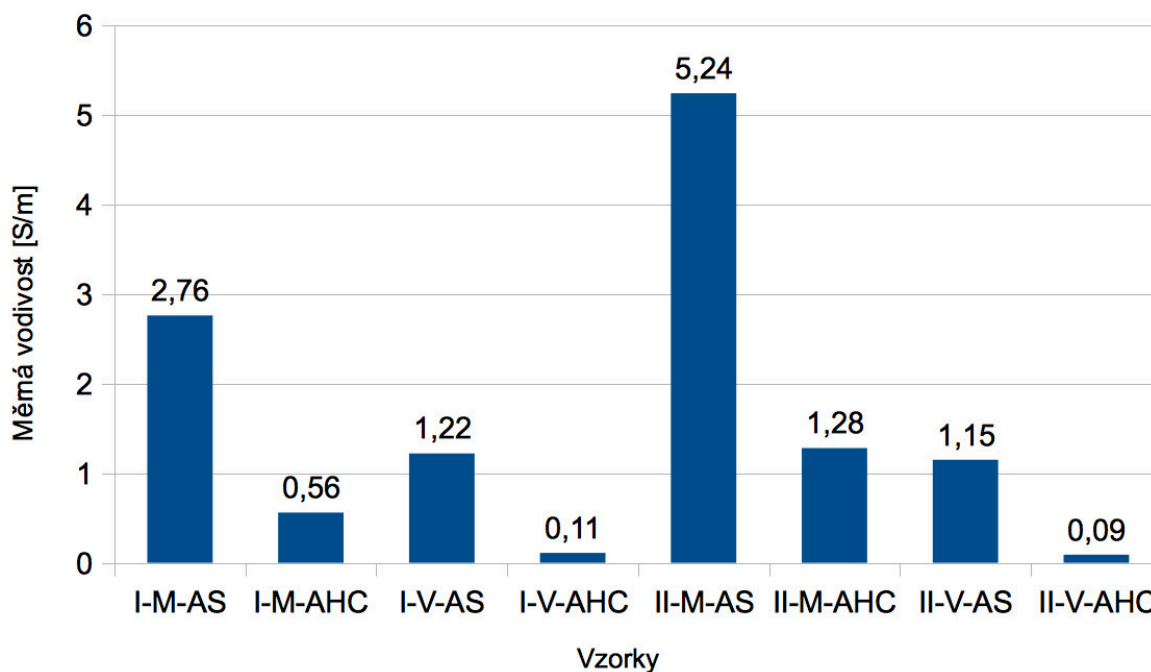
Pro výpočet vodivosti ve směru kolmém ke směru lisování je důležitá konstanta k , která byla odvozena z umístění elektrod na tabletě a její hodnota je $k = 0,87$.

Výpočet měrné vodivosti tablety:

$$\sigma_{\perp} = \frac{1}{\rho} = \frac{I}{U \cdot k_1} \quad (5.9)$$

Tab. č. 8: Vypočtené hodnoty pro měření ve směru kolmém ke směru lisování.

Vzorek	σ_{\perp} [S.m ⁻¹]	Vzorek	σ_{\perp} [S.m ⁻¹]
I-M-AS	2,76	II-M-AS	5,24
I-M-AHC	0,56	II-M-AHC	1,28
I-V-AS	1,22	II-V-AS	1,15
I-V-AHC	0,11	II-V-AHC	0,09



Obr. 19: Sloupcový graf znázorňující vodivost vzorků při měření ve směru kolmém ke směru lisování.

5.6.3 Výpočet anizotropie

Anizotropií označujeme takovou vlastnost materiálu, která způsobuje odlišné fyzikální vlastnosti látky v různých směrech. Z výsledků měrné vodivosti kompozitních tablet bylo zjištěno anizotropní chování. Hodnoty měrné vodivosti všech vzorků naměřených ve směru kolmém ke směru lisování jsou o několik řádů vyšší než při měření ve směru rovnoběžném se směrem lisování. Tato skutečnost je způsobena vrstevnatou strukturou MMT a VER.

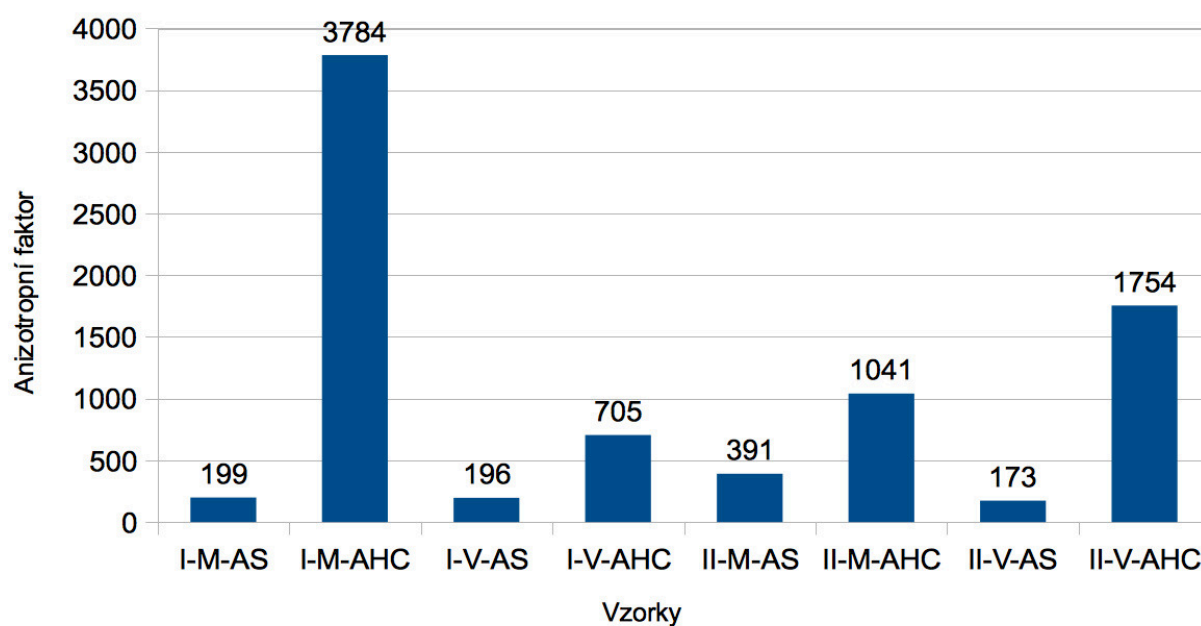
Polymerní řetězce se vytvářejí v mezivrstevném prostoru fylosilikátů, a proto se měrná vodivost v obou směrech měření značně liší. Pro popis těchto anizotropních vlastností byl zaveden anizotropní faktor α .

Tento faktor definujeme vztahem:

$$\alpha = \frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_{\parallel}} \quad (5.10)$$

Tab. č. 9: Anizotropní faktor vzorků.

Vzorek	α	Vzorek	α
I-M-AS	199	II-M-AS	391
I-M-AHC	3784	II-M-AHC	1041
I-V-AS	196	II-V-AS	173
I-V-AHC	705	II-V-AHC	1754



Obr. 20: Sloupkový graf znázorňující anizotropní faktory vzorků.

6. Výsledky měření

Měření měrného elektrického odporu resp. měrné elektrické vodivosti bylo provedeno u osmi vzorků tablet. Každá tableta byla proměřena ve dvou navzájem kolmých směrech. Výsledná vodivost tablet byla ovlivněna třemi faktory: 1) typem použitého jílu, 2) typem použitého prekursoru, 3) zvoleným postupem přípravy.

6.1 Vliv použitého jílu na výslednou vodivost

Pro přípravu kompozitů PANI/fylosilikát byly použity dva jíly, a to MMT a VER. Oba použité jíly umožňují výměnu mezivrstevných kationtů, tedy interkalaci PANI řetězců do mezivrství, ale liší se od sebe nábojem vrstvy.

Z rentgenové difrakce vyplývá, že k interkalaci PANI řetězců došlo pouze u MMT. U všech čtyř kompozitů připravených z MMT došlo k nárůstu mezivrstevné vzdálenosti viz tab. č. 3. U kompozitů připravených z VER nedošlo k nárůstu mezivrstevné vzdálenosti, ale naopak k jejímu poklesu viz tab. č. 4. U těchto vzorků nedošlo k interkalaci PANI řetězců do mezivrství.

Kompozity připravené z MMT vykazují vyšší hodnoty vodivosti v obou měřených směrech. U měření ve směru rovnoběžném se směrem lisování byla vodivost MMT většinou o řád vyšší než u VER. U měření ve směru kolmém ke směru lisování už nebyla hodnota vodivosti MMT řádově vyšší než u VER, nicméně vždy byla vyšší.

6.2 Vliv použitého prekursoru na výslednou vodivost

Pro přípravu polyanilinu byly použity dva prekursory, a to anilinium sulfát a anilin hydrochlorid. Vyšší hodnoty vodivosti vykazují vzorky, kde byl jako prekursor použit

anilinium sulfát, a to u všech provedených měření.

6.3 Vliv postupu přípravy na výslednou vodivost

Pro přípravu kompozitů PANI/fylosilikát byly použity dva způsoby přípravy: jednokroková a dvoukroková metoda. Jednokroková metoda přípravy kompozitů spočívá v současné interkalaci a polymeraci anilinií. U dvoukrokové metody přípravy dochází v prvním kroku k interkalaci anilinií do mezivrstev jílu a až v druhém kroku k jejich polymeraci. Dvoukrokový způsob přípravy kompozitů vede k vyšší vodivosti takto připravených tablet, avšak nejedná se o nárůst vodivosti v řádech.

7. Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo připravit tablety z kompozitního materiálu PANI/fylosilikát a stanovit jejich měrnou elektrickou vodivost. Připravila jsem osm tablet z kompozitu PANI/fylosilikát a provedla jsem srovnání vodivosti všech připravených vzorků tablet, a to ze tří různých hledisek: 1) vliv použitého jílu na výslednou vodivost, 2) vliv použitého prekurzoru na výslednou vodivost, 3) vliv postupu přípravy na výslednou vodivost. Z výsledků měření se jasně ukázalo, že nejvodivější tabletou je tableta označená II-M-AS. Jde o tabletu připravenou dvoustupňovou metodou z MMT a anilinium sulfátu použitého pro přípravu PANI. Dále jsem vyhodnotila anizotropní vlastnosti připravených materiálů resp. tablet pomocí anizotropního faktoru. Vzorek II-M-AS s nejvyšší hodnotou vodivosti nevykázal nejvyšší hodnotu anizotropního faktoru. Nejvyšší hodnota anizotropního faktoru byla stanovena u tablety I-M-AHC, ale vodivost této tablety ve směru rovnoběžném se směrem lisování byla tak nízká, že je tedy výrazně ovlivněna chybou měření.

8. Literatura

- [1] *Polyaniline - Processing and Applications* [online]. 2002, [cit. 2013-05-15].
<http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1197#_Polyaniline>.
- [2] MACDIARMID, A. G. - EPSTEIN, A. J. Polyaniline: Synthesis, Chemistry and Processing. *New Aspects of Organic Chemistry II*, 1992, s. 271.
- [3] STEJSKAL, J. - KRATOCHVÍL, P. - JENKINS, A. D. The formation of polyaniline and the nature of its structures. *Polymer*, 1996, vol. 37, no. 2, s. 367-369 .
- [4] STEJSKAL, J. - GILBERT, R. G. Polyaniline. Preparation of a Conducting Polymer. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 2002, vol. 74, no. 5, s. 857-867.
- [5] BLINOVA, N. V. - STEJSKAL, J. - TRCHOVÁ, M. - PROKEŠ, J. Polyaniline prepared in solutions of phosphoric acid: Powders, thin films, and colloidal dispersions. *Polymer*, 2006, vol. 47, no. 1, s. 42-48.
- [6] WEISS, Z. - KUŽVART, M. *Jílové minerály: jejich nanostruktura a využití*. Karolinum, 2005. ISBN 978-80-2460-868-6.
- [7] VALÁŠKOVÁ, M. *Vybrané vrstevnaté silikáty a jejich modifikované nanomateriály*. Akademické nakladatelství CERM, 2012. ISBN 978-80-7204-811-3.
- [8] JANČÁŘ, J. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. VUT Brno, 2003. ISBN 80-214-2443-5.
- [9] SRIDHAR, P. - SWARUPARANI, H. - MAHESH, D. B. - RAVISHANKAR, B. - RAGHUNADAN, D. - VENKATARAMAN, A. Synthesis, Characterization and Studies of PANI-MMT Nanocomposites. *Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, vol. 2, no. 4, s. 90-98.
- [10] SISI, D. - GUANG, L. Structural Features and Microwave Absorbing Properties of Polyaniline-Montmorillonite Composites Prepared by In-Situ Polymerization. *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics*, 2013, vol. 6, no. 1, s. 33-40.

Ráda bych poděkovala vedoucí své bakalářské práce Ing. Lence Kulhánkové, Ph.D. za odbornou pomoc a cenné rady při vypracování této bakalářské práce. Dále bych chtěla poděkovat Mgr. Kateřině Mamulové Kutlákové, Ph.D. za poskytnutí a interpretaci snímků z rentgenové difrakce a Ing. Jonáši Tokarskému, Ph.D. za finální korekce.